

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 11 月 30 日 (30.11.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/71248 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/28, (72) 発明者; および  
27/19, 38/66, C07C 51/235, 57/055 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒田 徹  
(KURODA, Toru) [JP/JP]. 河藤 誠一 (KAWATO, Sei-  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03184 ichi) [JP/JP]. 新田 正範 (NITTA, Masanori) [JP/JP]. 竹  
沢 英泰 (TAKEZAWA, Hideyasu) [JP/JP]; 〒739-0693  
(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 18 日 (18.05.2000) 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内 Hiroshima (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 金田 暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒  
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビ  
(26) 国際公開の言語: 日本語 ル8階 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.  
特願平11/138770 1999 年 5 月 19 日 (19.05.1999) JP  
特願平11/230058 1999 年 8 月 16 日 (16.08.1999) JP  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号  
Tokyo (JP).  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CATALYST

(54) 発明の名称: 触媒の製造方法

(57) Abstract: A process for effectively utilizing a catalyst which has been used for a reaction and comprises at least molybdenum, an element A (A is at least one element selected from the group consisting of phosphorus and arsenic), and an element X (X is at least one element selected from the group consisting of potassium, rubidium, and cesium). The process comprises dispersing the catalyst into water, adding an alkali metal compound and/or ammonia water thereto, adjusting the pH of the resultant mixture to 6.5 or lower to form a sediment containing at least molybdenum and the element A, and using the sediment as a feed material for catalyst-constituting elements to produce a catalyst.

(57) 要約:

本発明は、反応に使用した少なくともモリブデン、A 元素（A はリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素）、X 元素（X はカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素）を含む触媒を有効に活用するために、反応に使用した触媒を水に分散し、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を加えた後、その混合液の pH を 6.5 以下に調整して沈殿させた少なくともモリブデンおよび A 元素を含む沈殿物を触媒構成元素の原料として触媒を製造する方法に関する。



WO 00/71248 A1

## 明 細 書

## 触媒の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、反応に使用した触媒から回収した化合物を触媒構成元素の原料として用いて触媒を製造する方法に関する。

## 背景技術

10      少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒はメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸製造等に使用できる。

15      また、特開昭53-113790号公報および特開昭63-130144号公報には、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造反応に使用したこのような組成の触媒をアンモニア水等で処理したものを原料として触媒を製造する方法が記載されている。

20      しかしながら、特開昭53-113790号公報、特開昭63-130144号公報に記載の方法で製造された触媒は、通常の方法で製造された新品触媒と構造が異なるため反応成績が低い場合があった。

## 発明の開示

したがって本発明は、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒を有効に活用するために、反応に使用したこのような組成の触媒から回収した少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物を原料として触媒を製造する方法を提供することを目的とする。

本発明の要旨は、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒を水に分散し、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を加えた後、その混合液のpHを6.5以下に調整して沈殿させた少なくともモリブデンおよびA元素を含む沈殿物を触媒構成元素の原料として用いることを特徴とする触媒の製造方法にある。

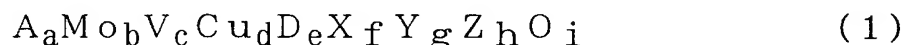
本発明を用いることにより、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒から回収した少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物を原料として触媒を製造することができ、使用後触媒を有効に活用することができる。

本発明は、反応に使用した後に示す式（1）で表わされる組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒から回収した原料を用いて、式（1）で表わされるメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒を製造するのに特に有用である。

また本発明によれば、少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物を回収する際にモリブデンおよびA元素を高率で回収することができるので、使用後触媒を有効に利用できる。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明において、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒としては、例えば、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造反応、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造反応等に使用された触媒が挙げられる。メタクリル酸製造用触媒の場合、触媒の組成は式（1）のものが好ましい。



式中、M<sub>o</sub>、V、C<sub>u</sub>およびOは、それぞれモリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Aはリンおよびヒ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Dはアンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀

、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはナトリウムおよび／またはタリウムを示す。a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは各元素の原子比率を表し、 $b = 12$ のとき $a = 0.5 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0 \sim 2$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、 $f = 0.01 \sim 3$ 、 $g = 0 \sim 3$ 、 $h = 0 \sim 3$ であり、iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

- 10 反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒（以下、使用後触媒という。）は、まず水に分散した後、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を添加する。アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水の添加量は、モリブデン、A元素、X元素が溶解する量であればよいが、好ましくは液のpHが8以上となるような量であり、より好ましくはpHが $8.5 \sim 12$ となるような量である。ここで用いることができるアルカリ金属化合物は特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられ、特に水酸化ナトリウムが好ましい。
- 15

次いで、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を添加した液に酸を添加してpHを6.5以下に調整する。pH調整の前に、液に含まれる残さを濾過等によって取り除いておくことが好ましい。pH調整のために添加する酸としては、例えば、塩酸、硝酸および硫酸等が挙げられるが、特に塩酸および硝酸が好ましい。

pH調整後は沈殿生成のために一定時間保持することが好ましい。このときの保持時間は0.5時間から24時間程度が好ましく、液の温度は常温から90℃程度が好ましい。また保持中は静置しておいてもよいが、攪拌することが好ましい。

25

pH調整により沈殿させた少なくともモリブデンおよびA元素を含む化合物の主成分は、組成分析およびX線回折測定から、リン等の中心元素：モリブデンの比が2：18のいわゆるドーソン型のヘテロポリ酸塩か、リン等の中心元素：モ

リブデンの比が 1 : 1 2 のいわゆるケギン型のヘテロポリ酸塩とドーソン型のヘテロポリ酸の混合物と推定される。このとき、調整する pH が低いほどケギン型のヘテロポリ酸塩の割合が多くなる。

また、使用後触媒に含まれる各元素の量を基準として、生成する沈殿物に含まれる各元素の割合を各元素の回収率と定義すると、各元素の回収率は使用後触媒の組成やアンモニウム根量及び調整する pH により異なる。例えば前記式 (1) のような組成の使用済触媒の場合、A 元素のうちケギン型のヘテロポリ酸塩として回収されるものはほとんどがリンである。一方ドーソン型のヘテロポリ酸塩として回収されるものはリンとヒ素の両方であるが、両者が共存する場合はヒ素の方がより優先的に回収される。したがってリンとヒ素の両方を含む組成の使用済触媒の場合、リンをより選択的に回収するためには pH を 1.5 以下にすることが好ましく、ヒ素をより選択的に回収するためには pH を 2 ~ 6.5 にすることが好ましい。また、調整する pH を決める際には、モリブデン等も含めた各元素の回収率を考慮することが望ましい。

以上のようにして、本発明においては、モリブデンの回収率を好ましく 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上とすることができる。また、A 元素の回収率を好ましく 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上とすることができる。

X 元素の量がヘテロポリ酸を X 元素の塩として沈澱させるのに十分でない場合には、pH を調整する前に、A 元素 1 モルに対して 0.5 モル以上、好ましくは 3 ~ 40 モルのアンモニウム根が存在するよう、アンモニウム根原料を追加しておくことが好ましい。このようにすることで、より多くのヘテロポリ酸をアンモニウム塩として沈澱させることができ、沈殿に含まれるモリブデンや A 元素の回収率を高くすることができる。アンモニウム根の量が多い程、モリブデンや A 元素の回収率は高くなる。アンモニウム根原料は、溶解性のものであれば特に限定されないが、例えば、アンモニア水、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。

このようにして沈殿させた化合物は、モリブデンおよび A 元素以外に X 元素を含むが、この化合物の用途によっては X 元素が少ない、または含まないことが望

ましい場合がある。このような場合には、pHを6.5以下に調整する前の混合液から、X元素の全部または一部を除去しておくことが好ましい。

- 5 X元素を除去する方法は特に限定されないが、例えば、陽イオン交換樹脂でXイオンを吸着させて除去する方法等が挙げられる。陽イオン交換樹脂としては、一般的な強酸性陽イオン交換樹脂であるスチレン系樹脂やキレート樹脂等が使用でき、なかでもNa型イオン交換樹脂が好ましい。X元素を除去する時期は、pHを6.5以下に調整する前であれば特に限定されないが、以下の手順でX元素を除去することが好ましい。

- 10 すなわち、反応に使用した少なくともモリブデン、A元素、X元素を含む触媒を水に分散し、水酸化ナトリウムを加えて溶解し、その後、必要に応じて濾過等によって残さを取り除き、陽イオン交換樹脂等を用いてXを除去し、A元素1モルに対して0.5モル以上のアンモニウム根原料を添加した後、酸を添加してpHを6.5以下に調整する方法である。

- 15 pH調整により得られた沈澱とその残液を分離する方法は特に限定されず、例えば、重力濾過、加圧濾過、減圧濾過、フィルタープレス等の濾過分離や遠心分離等の一般的な方法が挙げられる。また、沈殿から不純物を除去するために必要に応じて洗浄してもよい。この際の洗浄液は沈澱の用途や溶解性を考慮して選ばれるが、例えば、純水、硝酸アンモニウムや塩化アンモニウム等の薄い水溶液等が挙げられる。

- 20 本発明では、このようにして得られた沈殿物を触媒の原料として用いる。この際の沈殿物の状態は特に限定されず、湿潤状態や乾燥状態のいずれでもよい。また、触媒の原料として酸化物の状態で使用したい場合には、この沈殿物を焼成して酸化物としたものを用いることができる。このときの焼成温度は200～700℃が好ましい。

- 25 本発明において、触媒を製造する方法は特に限定されず、例えば、従来からよく知られている蒸発乾固法、沈澱法、酸化物混合法等の種々の方法から原料として用いる沈殿物の状態に応じて適宜選択して用いることができる。

本発明で製造される触媒は、少なくともモリブデン、A元素およびX元素を含むものであるが、通常の触媒は反応に適した組成となるようにその他の元素も含

む。例えば、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造反応に用いる触媒の組成は、前記の式（１）の組成が好ましく、このような触媒を製造する際には、前記の沈殿物以外の原料も使用される。このような原料として、各触媒構成元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。例えば、モリブデンの原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。

触媒の製造では、まず全触媒原料を含む混合溶液または水性スラリー（以下、混合液という。）を調製する。この混合液は必要に応じて乾燥したり、濾過や加熱による水分調節等を行う。乾燥させる場合は、通常の加熱蒸発乾固や減圧乾燥、風乾等の方法を用いることができ、その際の温度は60～150℃が好ましい。

次いで、このようにして得られた混合液、水分調節された混合液および乾燥物は、次いで賦形される。本発明における賦形とは打錠成形機、押出し成形機、転動造粒機等の一般的な粉体用成形機を用いて行なう機械的賦形その他、担体に触媒成分を担持する担持賦形やスプレードライヤー、ドラムドライヤー、スラリードライヤー等を用いる乾燥賦形等も含み、賦形方法は特に限定されない。

賦形状は、球状、リング状、円柱状、中空球状、フレーク状、星形状等の任意の形状を選択できる。担持賦形に用いる担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド等の不活性担体が挙げられる。また、賦形の際には添加剤を加えてもよく、このような添加剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の有機化合物、グラファイト、ケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバー、炭素繊維等の無機ファイバー等が挙げられる。

賦形した触媒は次いで熱処理される。この熱処理の条件は特に限定されず、公知の処理条件を適用することができる。例えば、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する触媒の場合、熱処理の温度は300～500℃が好ましく、空気流通下または水分を調節した調湿空気流通下で熱処理することが好ましい。

本発明の方法により製造した触媒は、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、

マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド、ステンレス等の不活性担体で希釈して用いることもできる。

本発明の方法で製造された触媒を用いて反応を行う際の反応条件は特に限定されず、公知の反応条件を適用することができる。以下に、メタクロレインの気相

5 接触酸化によりメタクリル酸を製造する場合の反応条件について説明する。

原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容量%が好ましく、特に3～10容量%が好ましい。原料ガス中の酸素源としては空気を用いるのが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いる。原料ガス中の酸素濃度はメタクロレイン1モルに対して0.3～4モル、  
10 特に0.4～2.5モルが好ましい。原料ガスは窒素、水蒸気、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよい。反応圧力は常圧から数気圧までがよい。原料ガス中には低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよく、これらの不純物は反応に実質的な影響を与えない。反応温度は230～450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250～400℃が好ましい。反応は固定床でも流動  
15 床でも行なうことができる。

本発明における製造方法で得られる触媒を用いて反応を行うことにより、新品触媒を使用した場合の反応率の、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上の反応率を実現することができる。また、新品触媒を使用した場合の選択率の、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上の選択率を実現すること  
20 ができる。更に、新品触媒を使用した場合の単流収率の、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上の単流収率を実現することができる。

以下、本発明を実施例を用いて説明する。実施例において、「部」は質量部であり、含有元素（または分子）の定量分析はICP発光分析法、原子吸光分析法、イオンクロマトグラフィー分析法およびケールダール法により行った。また、  
25 メタクリル酸の製造における原料ガスと生成物の定量分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。各元素の回収率、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率および単流収率は次式により算出した。

回収率(%)＝取得した化合物中に含まれる元素質量／使用後触媒に含まれていた元素質量×100



メタクロレインの反応率 (%) = 反応したメタクロレインのモル数 / 供給したメタクロレインのモル数 × 100

メタクリル酸の選択率 (%) = 生成したメタクリル酸のモル数 / 反応したメタクロレインのモル数 × 100

5      メタクリル酸の単流収率 (%) = 生成したメタクリル酸のモル数 / 供給したメタクロレインのモル数 × 100

[参考例 1]

パラモリブデン酸アンモニウム 63.62 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.05 部、硝酸セシウム 7.61 部を純水 300 部に 70℃で溶解した。これに  
10      85 質量%リン酸 3.46 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え、さらに三酸化アンチモン 1.31 部を加え、攪拌しながら 95℃に昇温した。次に硝酸銅 1.45 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85 ~ 1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃で  
15      5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、 $P_1Mo_{12}V_{0.3}Sb_{0.3}Cu_{0.2}Cs_{1.3}$ であった。

この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン 5 容量%、酸素 10 容量%、水蒸気 30 容量%、窒素 55 容量%の混合ガスを反応温度 270℃、接触時間 3.6 秒で通じて反応を行った結果、メタクロレイン反応率 80.8%、メタクリル酸  
20      選択率 81.2%、メタクリル酸単流収率 65.6%であった。

[実施例 1]

参考例 1 と同じ反応条件で 2000 時間反応に使用したモリブデン 34.54 部、リン 0.93 部およびセシウム 5.18 部を含み、酸素を除く元素の組成（以下同じ）が  $P_1Mo_{12}Cs_{1.3}$  である使用後触媒 87 部を純水 400 部に分散させた。これに 25 質量%アンモニア水 68.2 部（モリブデンに対し 2.77 倍モルのアンモニウム根量）を加え、1 時間攪拌した。これに 36 質量%塩酸 107.1 部を加えて溶液の pH を 2.0 に調整した後、攪拌しながら 35℃で 3 時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2 質量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物 1」を得た。回収化合物 1 には、モリブデン 34.

19部、リン0.93部、セシウム5.14部、モリブデンの0.19倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン99.0%、リン100%、セシウム99.2%であった。

回収化合物1を純水250部に加え、攪拌しながら60℃に昇温した。これに  
5 パラモリブデン酸アンモニウム0.70部、硝酸セシウム0.07部および25質量%アンモニア水13.57部を純水50部に溶解した溶液、メタバナジン酸アンモニウム1.05部、三酸化アンチモン1.31部を順次加え、攪拌しながら95℃に昇温した。次に硝酸銅1.45部を純水10部に溶解した溶液、硝酸アンモニウム3.10部を純水10部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら  
10 蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、参考例1と同じく $P_1Mo_{12}V_{0.3}Sb_{0.3}Cu_{0.2}Cs_{1.3}$ であった。

この触媒を用いて参考例1と同じ条件で反応を行った結果、メタクロレイン反  
15 応率80.7%、メタクリル酸選択率81.5%、メタクリル酸単流収率65.8%であり、通常の方法で製造された参考例1の触媒と同等性能の触媒が得られた。

#### [参考例2]

パラモリブデン酸アンモニウム63.62部、メタバナジン酸アンモニウム1  
20 .76部および硝酸カリウム3.64部を純水300部に50℃で溶解した。これに85質量%リン酸3.46部を純水10部に溶解した溶液を加えた。次に硝酸ガリウム(Ga含量20.3質量%)2.06部を純水10部に溶解した溶液を加え、95℃に昇温した。これに硝酸銅2.18部を純水10部に溶解した溶液、ホウ酸0.93部を純水10部に溶解した溶液、硝酸マンガン1.72部を  
25 純水10部に溶解した溶液を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、 $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}Ga_{0.2}B_{0.5}Mn_{0.2}K_{1.2}$ であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同じ条件で反応を行った結果、メタクロレイン反応率 90.5%、メタクリル酸選択率 89.7%、メタクリル酸単流収率 81.2%であった。

[実施例 2]

- 5 参考例 1 と同じ反応条件で 2000 時間反応に使用したモリブデン 34.54 部、リン 0.93 部、カリウム 1.41 部、バナジウム 0.76 部および銅 0.57 部を含み、組成が  $P_1Mo_{12}K_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.3}$  である使用後触媒 91 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 質量%水酸化ナトリウム水溶液 89.0 部を加え、1 時間攪拌後残さを濾別した。この濾液に 36 質量%塩酸 127.2 部  
10 を加え、溶液の pH を 1.0 に調整した後、攪拌しながら 30℃で 3 時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、純水で洗浄して「回収化合物 2」を得た。回収化合物 2 には、モリブデン 20.72 部、リン 0.52 部、カリウム 1.22 部、バナジウム 0.07 部が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン 60.0%、リン 55.9%、カリウム 86.5%、バナジウム  
15 9.2%であった。

- パラモリブデン酸アンモニウム 25.49 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.60 部および硝酸カリウム 0.49 部を純水 300 部に 50℃で溶解した。これを攪拌しながら、回収化合物 2 を加えた。次に 85 質量%リン酸 1.53 部を純水 10 部に溶解した溶液を加えた。これに 25 質量%アンモニア水 12.70  
20 部を加えた後、硝酸ガリウム (Ga 含量 20.3 質量%) 2.06 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え、95℃に昇温した。つづいて、硝酸銅 3.35 部を純水 30 部に溶解した溶液、ホウ酸 0.93 部を純水 10 部に溶解した溶液、硝酸マンガン 1.72 部を純水 10 部に溶解した溶液、6.1 質量%硝酸 31.2 部を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16  
25 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、参考例 2 と同じく  $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}Ga_{0.2}B_{0.5}Mn_{0.2}K_{1.2}$  であった。

この触媒を用いて、参考例 1 と同じ条件で反応を行なったところ、メタクロレ

イン反応率 90.1%、メタクリル酸選択率 89.8%、メタクリル酸単流収率 80.9%であり、通常の方法で製造された参考例 2 の触媒と同等性能の触媒が得られた。

〔参考例 3〕

- 5 三酸化モリブデン 50.75 部、五酸化バナジウム 1.34 部、85 質量%リン酸 3.39 部を純水 400 部に加え、還流下で 3 時間加熱攪拌した。これに酸化銅 0.70 部を加え、さらに還流下で 2 時間加熱攪拌した。還流後の混合液を 50℃に冷却し、硝酸カリウム 3.56 部を純水 20 部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム 5 部を純水 20 部に溶解した溶液を加えた後、これを加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 370℃で 3 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は  $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$  であった。
- 10

- この触媒を用いて反応温度を 285℃とした以外は参考例 1 と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率 85.0%、メタクリル酸選択率 84.2%、メタクリル酸単流収率 71.6% であった。
- 15

〔実施例 3〕

- 実施例 2 で用いたものと同じ使用後触媒 91 部を純水 400 部に分散させ、これに 45 質量%水酸化ナトリウム水溶液 89.0 部を加え、1 時間攪拌後残さを濾別した。この濾液を Na 型にした強酸性スチレン系イオン交換樹脂アンバーライト IR-120B (オルガノ社製) に SV=1 で通過させ、カリウムを除去した。この通過液に 36 質量%塩酸 29.1 部を加えて溶液の pH を 8.9 に調整した後、塩化アンモニウム 19.25 部 (モリブデンに対し 1.00 倍モルのアンモニウム根量) を添加した。次いで 36 質量%塩酸 84.6 部を加え、溶液の pH を 1.0 に調整した後、攪拌しながら 25℃で 3 時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2 質量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄した後、130℃で 16 時間乾燥し、さらに空気流通下 400℃で 5 時間焼成して「回収化合物 3」を得た。回収化合物 3 には、モリブデン 32.74 部、リン 0.91 部、バナジウム 0.67 部が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデ
- 20
- 25

ン 9 4 . 8 %、リン 9 7 . 8 %、バナジウム 8 8 . 2 %であった。

三酸化モリブデン 1 . 6 3 部、五酸化バナジウム 0 . 1 4 部および回収化合物 3 を純水 4 0 0 部に加え、還流下で 3 時間加熱攪拌した。これに酸化銅 0 . 7 0 部に加え、さらに還流下で 2 時間加熱攪拌した。還流後の混合液を 5 0 °C に冷却  
5 し、硝酸カリウム 3 . 5 6 部を純水 2 0 部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム 5 部を純水 2 0 部に溶解した溶液を加えた後、これを加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 1 3 0 °C で 1 6 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0 . 8 5 ~ 1 . 7 0 mm のものを分取して、空気流通下に 3 7 0 °C で 3 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は参考例 3 と  
10 同じく  $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$  であった。

この触媒を用いて参考例 3 と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率 8 4 . 9 %、メタクリル酸選択率 8 4 . 8 %、メタクリル酸単流収率 7 2 . 0 % であり、通常の方法で製造された参考例 3 の触媒と同等性能の触媒が得られた。

15 [参考例 4]

パラモリブデン酸アンモニウム 6 3 . 5 2 部、メタバナジン酸アンモニウム 1 . 0 5 部および硝酸セシウム 7 . 6 0 部を純水 3 0 0 部に 6 0 °C で溶解した。これを攪拌しながら、8 5 質量%リン酸 3 . 4 6 部、6 0 質量%ヒ酸 3 . 5 5 部を純水 2 0 部に溶解した溶液を加え、さらに二酸化ゲルマニウム 0 . 6 3 部を加えた後、9 5 °C に昇温した。次に硝酸亜鉛 1 . 7 8 部を純水 1 0 部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 1 3 0 °C で 1 6 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0 . 8 5 ~ 1 . 7 0 mm のものを分取して、空気流通下に 3 8 0 °C で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は  $P_1M_{0.12}V_{0.3}As_{0.5}Ge_{0.2}Zn_{0.2}Cs_{1.3}$  であった。

25 この触媒を用いて反応温度を 2 9 0 °C とした以外は参考例 1 と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率 8 5 . 3 %、メタクリル酸選択率 8 5 . 2 %、メタクリル酸単流収率 7 2 . 7 % であった。

[実施例 4]

参考例 1 と同じ反応条件で 2 0 0 0 時間反応に使用したモリブデン 3 4 . 5 4

部、リン 0.93 部、セシウム 5.18 部およびヒ素 1.12 部を含む組成が  $P_1M_{0.12}As_{0.5}Cs_{1.3}$  である使用後触媒 89 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 質量%水酸化ナトリウム水溶液 89.0 部を加え、1 時間攪拌した。これに 36 質量%塩酸 32.5 部を加えて溶液の pH を 7.5 に調整した後、塩化アンモニウム 28.90 部（モリブデンに対し 1.50 倍モルのアンモニウム根量）を添加した。次いで 36 質量%塩酸 55.6 部を加え、溶液の pH を 4.0 を調整した後、攪拌しながら 30℃で 3 時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2 質量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物 4」を得た。回収化合物 4 には、モリブデン 23.94 部、リン 0.48 部、セシウム 5.14 部、ヒ素 1.12 部、モリブデンの 0.48 倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン 69.3%、リン 51.6%、セシウム 99.2%、ヒ素 100%であった。

パラモリブデン酸アンモニウム 19.46 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.05 部および硝酸セシウム 0.06 部を純水 300 部に 60℃で溶解した。これを攪拌しながら、回収化合物 4 を加えた。次に 85 質量%リン酸 1.67 部を純水 10 部に溶解した溶液を加えた。これに 25 質量%アンモニア水 6.41 部を加えた後、二酸化ゲルマニウム 0.63 部を加え、95℃に昇温した。次に硝酸亜鉛 1.78 部を純水 10 部に溶解した溶液および 6.1 質量%硝酸 39.9 部を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃で 5 時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は参考例 4 と同じく  $P_1M_{0.12}V_{0.3}As_{0.5}Ge_{0.2}Zn_{0.2}Cs_{1.3}$  であった。

この触媒を用いて参考例 4 と同じ条件で反応を行なったところ、メタクロレイン反応率 85.3%、メタクリル酸選択率 85.5%、メタクリル酸単流収率 72.9%であり、通常の方法で製造された参考例 4 の触媒と同等性能の触媒が得られた。

#### [参考例 5]

パラモリブデン酸アンモニウム 63.52 部を純水 300 部に 60℃で溶解し

た。これを攪拌しながら、85質量％リン酸3.46部を純水10部に溶解した溶液、60質量％ヒ酸3.55部を純水10部に溶解した溶液を順次加えた。次に硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶液、メタバナジン酸アンモニウム1.75部を順次加え、これに硝酸カリウム3.64部を純水20部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85～1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は $P_1M_{0.12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ であった。

この触媒を用いて反応温度300℃として以外は参考例1と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率82.4%、メタクリル酸選択率86.9%、メタクリル酸単流収率71.6%であった。

#### [実施例5]

参考例1と同じ反応条件で2000時間反応に使用したモリブデン34.54部、リン0.93部、カリウム1.41部、バナジウム0.76部、銅0.57部およびヒ素1.12部を含み、組成が $P_1M_{0.12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ である使用後触媒9.4部を純水400部に分散させた。これに45質量％水酸化ナトリウム水溶液89.0部を加え、1時間攪拌後残さを濾別した。この濾液に36質量％塩酸29.6部を加えて溶液のpHを9.0とした後、塩化アンモニウム28.90部（モリブデンに対し1.50倍モルのアンモニウム根量）を添加した。次いで36質量％塩酸48.4部を加え、溶液のpHを5.0に調整した後、攪拌しながら60℃で3時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2質量％硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物5」を得た。回収化合物5には、モリブデン25.97部、リン0.56部、カリウム0.57部、バナジウム0.38部、ヒ素1.12部およびモリブデンの0.58倍モルのアンモニウム根が含まれていた。このときの各元素の回収率は、モリブデン75.2%、リン60.2%、カリウム40.4%、バナジウム50.0%、ヒ素100%であった。

パラモリブデン酸アンモニウム15.73部を純水300部に60℃で溶解した。これを攪拌しながら、85質量％リン酸1.37部を純水10部に溶解した

溶液、2.5質量%アンモニア水4.63部および回収化合物5を加えた。次に、硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶液、メタバナジン酸アンモニウム0.88部を順次加え、これに硝酸カリウム2.16部を純水20部に溶解した溶液、硝酸アンモニウム1.17部を純水10部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85～1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は参考例5と同じく $P_1M_{0.12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ であった。

この触媒を用いて参考例5と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率81.8%、メタクリル酸選択率87.3%、メタクリル酸単流収率71.4%であり、通常の方法で製造された参考例4の触媒と同等性能の触媒が得られた。

#### [参考例6]

パラモリブデン酸アンモニウム63.52部、メタバナジン酸アンモニウム1.75部、硝酸セシウム7.60部を純水200部に70℃で溶解した。これを攪拌しながら、60質量%ヒ酸3.55部を純水10部に溶解した溶液を加えた。次に8.5質量%リン酸3.46部を純水10部に溶解した溶液を加え95℃に昇温した。これに硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶液、硝酸セリウム2.60部、硝酸ランタン1.30部を純水20部に溶解した溶液を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85～1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は $P_1M_{0.12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$ であった。

この触媒を用いて参考例1と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率89.8%、メタクリル酸選択率87.6%、メタクリル酸単流収率78.7%であった。

#### [実施例6]

実施例5で用いたものと同じ使用後触媒94部を純水400部に分散させ、これに4.5質量%水酸化ナトリウム水溶液89.0部を加え、1時間攪拌後残さを



濾別した。この濾液をNa型のキレート樹脂レバチットTP207（バイエル社製）にSV=1で通過させ、カリウムを除去した。この通過液に36質量%塩酸27.1部を加えて溶液のpHを8.5に調整した後、塩化アンモニウム28.90部（モリブデンに対し1.50倍モルのアンモニウム根量）を添加した。次いで36質量%塩酸51.5部を加え、溶液のpHを5.0に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持した。このようにして得られた沈澱を濾過し、2質量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収化合物6」を得た。回収化合物6には、モリブデン24.52部、リン0.51部、バナジウム0.33部、ヒ素1.12部およびモリブデンの0.64倍モルのアンモニウム根が含まれていた。

10 このときの各元素の回収率は、モリブデン71.0%、リン54.8%、バナジウム43.4%、ヒ素100%であった。

パラモリブデン酸アンモニウム18.39部、メタバナジン酸アンモニウム1.00部、硝酸セシウム7.60部を純水300部に70℃で溶解した。これを攪拌しながら、回収化合物6を加えた。次に85質量%リン酸1.56部を純水10部に溶解した溶液を加えた。これに25質量%アンモニア水4.22部を加えた後、95℃に昇温した。これに硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶液、硝酸セリウム2.60部、硝酸ランタン1.30部を純水20部に溶解した溶液を順次加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は、参考例6と同じく $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$ であった。

15 20

この触媒を用いて、参考例6と同じ条件で反応を行なった結果、メタクロレイン反応率89.6%、メタクリル酸選択率88.2%、メタクリル酸単流収率79.0%であり、通常の方法で製造された参考例6の触媒と同等性能の触媒が得られた。

25

## 請求の範囲

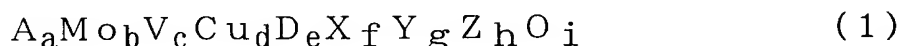
1. 反応に使用した少なくともモリブデン、A元素（Aはリンおよびヒ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）、X元素（Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）を含む触媒を水に分散し、アルカリ金属化合物および／またはアンモニア水を加えた後、その混合液のpHを6.5以下に調整して沈殿させた少なくともモリブデンおよびA元素を含む沈殿物を触媒構成元素の原料として用いることを特徴とする触媒の製造方法。

2. pHを6.5以下に調整する前の混合液中のアンモニウム根の量がA元素1モルに対して0.5モル以上であることを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法。

3. pHを6.5以下に調整する前の混合液からX元素の全部または一部を除去しておくことを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法。

4. 沈殿物を200～700℃で熱処理した後、触媒構成元素の原料として用いることを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法。

5. 反応に使用した触媒が式（1）



（式中、Mo、V、CuおよびOは、それぞれモリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Aはリンおよびヒ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Dはアンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Xはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはナトリウムおよび／またはタリウムを示す。a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5～3、c=0.01～3、d=0～2、e=0～3、f=0.01～3、g=0～3、h=0～3であり、iは前記

各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

5 6. pH を 6.5 以下に調整する前の混合液中のアンモニウム根の量が A 元素 1 モルに対して 0.5 モル以上であることを特徴とする請求項 5 記載の触媒の製造方法。

7. pH を 6.5 以下に調整する前の混合液から X 元素の全部または一部を除去しておくことを特徴とする請求項 5 記載の触媒の製造方法。

10 8. 製造される触媒が上記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

9. 製造される触媒が上記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 5 記載の触媒の製造方法。

15 10. モリブデンの回収率は 50 質量%以上であり、A 元素の回収率は 50 質量%以上であることを特徴とする請求項 1～9 記載の触媒の製造方法。

20 11. 製造される触媒の反応率は新品触媒の反応率の 90%以上であり、製造される触媒の選択率は新品触媒の選択率の 90%以上であり、製造される触媒の単流収率は新品触媒の単流収率の 90%以上であることを特徴とする請求項 9 記載の触媒の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03184

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup>, B01J23/28, 27/19, 38/66, C07C51/235, 57/055

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup>, B01J21/00-38/74, C07C51/235, 57/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-130144, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 June, 1988 (02.06.88) & EP, 268201, A & US, 4814305, A	1-11
A	GB, 2029719, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 March, 1980 (26.03.80), (Family: none)	1-11
A	JP, 54-2293, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 January, 1979 (09.01.79), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 August, 2000 (17.08.00)

Date of mailing of the international search report  
29 August, 2000 (29.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03184

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup>. B01J23/28, 27/19, 38/66, C07C51/235, 57/055

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup>. B01J21/00-38/74, C07C51/235, 57/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-130144, A (三菱レイヨン株式会社), 2. 6月. 1988 (02. 06. 88) & EP, 268201, A & US, 4814305, A	1-11
A	GB, 2029719, A (三菱レイヨン株式会社), 26. 3月. 1980 (26. 03. 80) & ファミリーなし	1-11
A	JP, 54-2293, A (日本合成ゴム株式会社), 9. 1月. 1979 (09. 01. 79) & ファミリーなし	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
17. 08. 00

国際調査報告の発送日  
29.08.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
繁田 えい子 印  
4 G 9342  
電話番号 03-3581-1101 内線 3416